



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 158 751**

⑫ Número de solicitud: 009801357

⑬ Int. Cl. 7: C12F 3/10

C05F 5/00

C12P 7/06

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **13.07.1999**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2001**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud: **01.09.2001**

⑰ Solicitante/s: **Luis Pérez Barrenechea**
C/ Boyaca, Residencial El Rosal PH 2
El Rosal, Caracas, VE

⑱ Inventor/es: **Pérez Barrenechea, Luis**

⑲ Agente: **Esteban Pérez-Serrano, M^a Isabel**

⑳ Título: **Procedimiento para la elaboración de complejos poliméricos a partir de residuos o subproductos efluentes de destilerías.**

㉑ Resumen:
Procedimiento para la elaboración de complejos poliméricos a partir de residuos o subproductos efluentes de destilerías.
Obtiene este procedimiento complejos poliméricos, utilizados para la fabricación de reductores de agua, dispersantes, tensoactivos, adhesivos, aglutinantes, fertilizantes y substratos para la obtención de abonos fertilizantes, por evaporación del agua contenida en efluentes residuales o subproductos de destilerías, resultantes de la fermentación de productos que contienen o producen azúcar, bien biológica o en proceso controlado, aumentando la concentración de sólidos totales hasta un máximo del orden del 60% en peso y con un contenido máximo de un 16% en peso de insolubles, reduciéndose o no posteriormente el contenido en insolubles, por decantación o centrifugación de éstos, cambiando el catión dominante, el pH o la acidez del efluente concentrado, deshidratando éste y convirtiéndolo en polvo para obtener los mencionados reductores de agua o fluidificantes, dispersantes y otros.

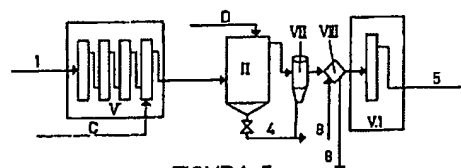


FIGURA 5

ES 2 158 751 A1

DESCRIPCION

Procedimiento para la elaboración de complejos poliméricos a partir de residuos o subproductos efuentes de destilerías.

Objeto de la invención

La invención ahora propugnada consiste en un procedimiento para la elaboración de complejos poliméricos a partir de residuos o subproductos efuentes de destilerías, de entre aquellos destinados a la elaboración de complejos poliméricos, utilizados para la fabricación de reductores de agua, dispersantes, tensoactivos, adhesivos, aglutinantes, fertilizantes y substratos para la obtención de abonos fertilizantes.

Caracteriza esta invención un procedimiento que comprende la evaporación del agua contenida en efuentes residuales o subproductos de destilerías, resultantes de la fermentación de productos que contienen o producen azúcar, bien biológica o en proceso controlado, aumentando la concentración de sólidos totales hasta un máximo del orden del 60 % en peso y con un contenido máximo de un 16 % en peso de insolubles.

Adicionalmente, se desea reducir el contenido en insolubles se decantan o centrifugan éstos, cambiando el catión dominante, el pH o la acidez del efuente concentrado, deshidratando éste y convirtiéndolo en polvo para obtener los mencionados reductores de agua o fluidificantes, dispersantes, etc., antes citados.

Campo de la aplicación de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento para la obtención de reductores de agua, dispersantes, tensoactivos, adhesivos, aglutinantes, fertilizantes y substratos usados en la biotecnología para productos agrícolas tales como abonos fertilizantes, a partir de los residuos o subproductos efuentes resultantes de la destilación de los concentrados utilizados en la producción de alcoholes.

Antecedentes de la invención

El sistema clásico de fabricación industrial de alcohol en las destilerías comprende las siguientes etapas generales:

- Recepción y tratamiento (clarificación, dilución con agua y adición de ácido sulfúrico) de las melazas procedentes de la industria del azúcar.
- Fermentación, donde la solución diluida se le añade levadura en cantidad suficiente para fermentar los azúcares y también, se añade ácido sulfúrico para bajar El pH de la solución diluida hasta aproximadamente 3.7-4.5.

La fermentación produce alcoholes, fundamentalmente etanol, y productos no fermentados. En la destilación de alcoholes se genera un volumen de aproximadamente 12 litros de residuo por cada litro de alcohol producido. Una destilería mediana produce 50.000 litros de alcohol al día, lo que equivale a 600.000 litros diarios de efuentes residuales. Este residuo es altamente contaminante debido a su elevada demanda química de oxígeno (D.Q.O.) y demanda biológica de oxígeno (D.B.O.).

Su composición cualitativa es la siguiente:

- Agua.
- Restos de levadura muerta.
- Productos no fermentados.
- Otros productos orgánicos, cetonas, alcoholes impares de medio y alto peso molecular, que por ser tóxicos se han eliminado en la producción.
- Productos que acompañaban a los azúcares o almidones de los que partió el proceso, como compuestos líquidos dentro del producto original (melazas o mieles de remolacha, cebada, patata, etc.), en forma de jugos (azúcares) no fermentables que se incorporan a la materia prima principal para luego separarlos de los alcoholes obtenidos.
- Sulfatos y otros compuestos de azufre procedentes de la reacción del ácido sulfúrico que se ha introducido para clarificar y regular el pH del producto.
- Distintos cationes procedentes o bien de la planta originaria o introducidos como parte del proceso de destilación, como K, Na, Mg, Ca, Fe, NH₄, Al, P, B, Mn y Mo.

Estos efuentes fermentan casi espontáneamente produciendo olores sulfurosos muy desagradables y, debido a su D.Q.O. y D.B.O., son altamente contaminantes por su capacidad de captación del oxígeno del medio receptor, afectando a las condiciones de vida de la flora y de la fauna presentes. Una destilería de tipo medio antes mencionada que produce 50.000 litros al día de alcohol, contamina igual que una ciudad de 500.000 habitantes.

En determinadas ubicaciones, cuando la destilería se encuentra cerca de las plantaciones, se utilizan sus residuos para regar dichas plantaciones. No obstante, por el mal olor que se desprende y lo costoso del transporte, este tratamiento no parece recomendable. La forma más habitual de eliminar los residuos comprende en su vertido incontrolado a ríos, pantanos o mares, lo que ocasiona graves problemas medioambientales.

Los residuos en su estado acuoso y no concentrado tienen un contenido relativamente importante de materia orgánica (4 %-16 % en peso) de productos que son polímeros y que forman un complejo polimérico, que incluye cadenas de polisacáridos, cadenas de saponinas o sapogeninas, compuestos fenólicos y dextranas así como sus sales. Los dispersantes, tensoactivos, adhesivos y aglutinantes son complejos poliméricos que incluyen, entre otros, cadenas de polisacáridos, cadenas de saponinas o de sapogeninas, compuestos de grupos fenólicos y dextranas, así como sus sales.

El objeto de la invención cumple dos objetivos:

- Eliminar los productos contaminantes.
- Extraer de ellos los productos aprovechables en distintos sectores industriales y agrícolas para su comercialización y reutilización.

Para aprovechar estos residuos los tratamos para obtener las siguientes líneas:

- Un flujo importante de agua que se reutiliza en la destilería.
- Productos de aplicación industrial, derivados de los distintos polímeros, aprovechando su carácter reductor de agua, tensoactivo, dispersante, adhesivo o aglutinante, fertilizante y substratos de uso en biotecnología para abonos fertilizantes.

El balance varía con cada destilería y la cantidad y composición de las materias primas que se utilicen, pero se aproxima mucho a:

- 82 % agua industrial,
- 14 % reductores de agua dispersantes, tensoactivos, adhesivos y aglutinantes industriales y substratos como materia activa.
- 4 % de precipitados

Una parte del proceso de esta invención concentra el efluente y elimina el exceso de agua hasta dejar un 14 %, que junto con el 14 % de materia activa arriba citado como dispersantes, tensoactivos, adhesivos, aglutinantes, fertilizantes y substratos de uso en biotecnología para abonos, forman una solución de partes iguales, es decir al 50 %.

El principio activo de los reductores de agua, dispersantes, tensoactivos, adhesivos, aglutinantes y substratos, consiste en unos materiales poliméricos complejos, de peso molecular comprendido entre 700 y 150.000 gramos/mol, cuya estructura no es completamente conocida. En general poseen propiedades adhesivas, dispersantes y modificadoras de la tensión superficial de los líquidos y de ellas se derivan sus principales aplicaciones.

Por sus propiedades adhesivas se pueden usar como aglutinantes en la fabricación de piezas cerámicas y refractarias, en la estabilización de suelos, en la fabricación de agregados livianos para construcción civil y en la fabricación de pegamentos, entre otras aplicaciones.

Adicionalmente estos complejos poliméricos pueden utilizarse como reductores de agua o dispersantes y tensoactivos aniónicos solubles en agua y, en ese caso, encuentran aplicación en la fabricación de colorantes, insecticidas, negro de humo, aditivos para cemento y hormigón, en la fabricación de cerámicas moldeadas, para estabilizar emulsiones asfálticas y emulsiones aceite-agua, como micronutrientes para uso agrícola, como productos para limpieza industrial, en tratamientos industriales de agua, en la fabricación de baterías, en tintas para papel fotográfico, así como en la industria de curtientes y como inhibidores del crecimiento de cristales, entre otras aplicaciones.

Habitualmente, dispersantes y tensoactivos similares se obtienen simultáneamente con las celulosas, al tratar la madera mediante el procedimiento al bisulfito.

Los procedimientos habituales de obtención de reductores de agua, dispersantes, tensoactivos

y aglutinantes por tratamiento de la madera presentan algunos inconvenientes entre los que se encuentran:

- La realización de numerosas operaciones básicas (molienda, cocción y separación), antes de obtener la lejía con los dispersantes, tensoactivos y aglutinantes, lo que no solo incrementa el costo del proceso global sino que provoca una reducción en el rendimiento por el elevado número de etapas a realizar.
- La falta de homogeneidad de los dispersantes, tensoactivos y aglutinantes obtenidos que depende del material (tipo de madera), a veces puede ser muy heterogéneo y provocar serios problemas de ajuste de formulaciones.

Ahora se ha encontrado que es posible obtener reductores de agua dispersantes, tensoactivos y aglutinantes, mediante un procedimiento que no sólo supera los inconvenientes previamente mencionados asociados con el método habitual de su obtención, sino que además, la realización del procedimiento objeto de esta invención proporciona una solución a un problema medioambiental asociado con el vertido incontrolado de los residuos efluentes, y que brinda beneficio industrial.

Uno de los principios activos de los fertilizantes es la materia orgánica del efluente, que junto con los minerales que la acompañan, siendo soluble, pues esta disuelto en el agua, forma de por sí un fertilizante. Este fertilizante puede ser enriquecido con cationes de otros minerales durante el proceso, o puede ser utilizado como un sustrato para uso en procesos de biotecnología, en los que se fabrican fertilizantes de mejores características técnicas.

Otro beneficio adicional de este procedimiento es el incremento de competitividad del que se beneficia la destilería, al poder contar con unos recursos económicos adicionales en lugar de tener que pagar por la destrucción de los residuos.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de reductores de agua o fluidificantes, dispersantes, tensoactivos y aglutinantes, fertilizantes, substratos para uso en biotecnología y productos base para la fabricación de diferentes fertilizantes y correctores de suelos, en cualquiera de sus formas físicas como líquido, gel o polvo, a partir de residuos efluentes de destilerías que contengan azúcares de cualquier procedencia, donde el procedimiento de destilación, concentración, clarificación o limpieza y tratamiento comprende:

- Adicionar al líquido efluente sin concentrar y con levaduras aditivos biológicos;
- Mezclar el efluente y los aditivos en un mezclador estático hasta homogeneizar la mezcla;
- Calentar el efluente homogeneizado hasta una temperatura de 80°C; agitar el efluente en un mezclador antes de depositarlo en un

decantador para extraer por el fondo del tanque los sólidos insolubles o lodos húmedos; que tratados con floculantes químicos y/o biológicos producen substratos usados en biotecnología para elaborar abonos fertilizantes.

- Concentrar el efluente en un concentrador, donde una porción del agua es evaporada a una temperatura controlada con el fin de aumentar la concentración de los reductores del complejo polimérico resultante, donde al líquido efluente sin concentrar y con levaduras se adicionan aditivos floculantes químicos.

El efluente contiene: de 4 a 16 % en peso de materia orgánica, que es un complejo utilizado como reductor de agua, dispersante, tensoactivo o aglutinante, fertilizante como substrato; entre un 84 y un 95 % en peso de agua y por lo menos 1 % en peso de sólidos precipitados, donde la evaporación del agua se realiza con control de la temperatura para que no exceda de 92°C, manteniendo el complejo polimérico en forma líquida.

La evaporación del agua se realiza con control de la temperatura por encima de 92°C para obtener el complejo polimérico en forma de gel y la evaporación del agua se realiza a una presión negativa o vacío de hasta 9×10^4 Pascales (Pa).

La concentración de la solución acuosa del complejo polimérico obtenido contiene:

- 45-55 % en peso de reductores de agua y fluidificantes, dispersantes, tensoactivos adhesivos y aglutinantes;
- 35-45 % en peso de agua;
- 10 % en peso de sólidos precipitados, como máximo.

La etapa de separar los precipitados presentes en la solución previamente obtenida por centrifugación, o combinando esta con la decantación, donde la concentración de la solución acuosa del complejo polimérico tiene un contenido de precipitados entre el 0,5 % y el 10 % en peso/peso.

El complejo polimérico se obtiene en forma de polvo con un contenido en humedad inferior al 7 % en peso y tiene un pH superior a 4 e inferior a 11 siendo activado con enzimas para eliminar coloides y aumentar sus propiedades como fertilizantes.

El complejo polimérico cambia su catión dominante según la aplicación requerida, en particular como fertilizante, de acuerdo a la carencia del suelo, al combinarse independientemente con cada una de los siguientes elementos o radicales:

- a) Potasio K+
- b) Sodio Na+
- c) Amonio NH_4^+
- d) Calcio Ca^{++}
- e) Magnesio Mg^{++}
- f) Aluminio Al^{+++}
- g) Fósforo P^{++++}
- h) Boro B^{+++}

- i) Manganese Mn^+
- j) Molibdeno Mo^{++}

El procedimiento comprende la evaporación total o parcial del agua contenida en efluentes residuales o no, que contienen productos parcialmente fermentados o no fermentados, que sean el resultado de la fermentación de productos que contienen o producen azúcar, en condiciones procesales físicas de presión y temperatura controladas, o bien biológicas, para con ello, aumentar la concentración de sólidos totales (disueltos o no disueltos) presentes en la solución acuosa hasta una concentración máxima del orden del 60 % en peso y con un contenido máximo de un 16 % en peso de insolubles, y si se desea:

- a) reducir el contenido en insolubles en la solución así concentrada mediante la separación de los mismos por decantación o centrifugación;
- b) cambiar el catión dominante del efluente concentrado;
- c) cambiar el pH o acidez del efluente concentrado;
- d) deshidratar (secar) y convertir en polvo el efluente concentrado;

para obtener reductores de agua o fluidificantes, dispersantes, tensoactivos, adhesivos, aglutinantes, fertilizantes y substratos usados en la biotecnología para productos agrícolas tales como abonos fertilizantes.

Descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está llevando a efecto y con objeto de facilitar la mejor y más fácil comprensión de las características del invento, se acompaña a la presente memoria descriptiva, como parte integrante de la misma, un juego de planos en donde, con carácter ilustrativo y nunca limitativo, se ha procedido a representar lo siguiente:

La Figura 1 muestra el proceso de separación de levaduras por decantación (caso primero).

La Figura 2 muestra el proceso de separación de levaduras por centrifugación (caso segundo).

La Figura 3 muestra el proceso de concentración de sólidos (en una etapa).

La Figura 4 muestra la decantación de lodos húmedos o residuales seguidos al proceso de concentración en una etapa.

La Figura 5 muestra el proceso de concentración de sólidos (en dos etapas).

La Figura 6 muestra la decantación de lodos húmedos o residuales, seguido por el proceso de concentración en dos etapas.

Realización preferente de la invención

A la vista de lo anteriormente enunciado, la presente invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de complejos poliméricos a

partir de residuos o subproductos efuentes de destilerías, de entre aquellos destinados a la elaboración de complejos poliméricos, utilizados para la fabricación de reductores de agua, dispersantes, tensoactivos, adhesivos, aglutinantes, fertilizantes y substratos para la obtención de abonos fertilizantes.

Caracteriza este procedimiento la separación inicial de los precipitados introduciendo el efluente (1) que está a una temperatura mínima de 80°C, previa aportación de los aditivos (A) y (B) y su mezcla, en el mezclador (I), en un tanque de diseño (II) en el que se produce la decantación, con extracción inferior de los precipitados de levaduras (2) y superior de los efuentes (3) sin concentrar y sin levaduras (preferentemente, en concentración del 4 al 15%), como se muestra en la figura 1. El caudal del efluente condiciona el tamaño del tanque.

También se pueden extraer los precipitados (2) del efluente (1) utilizando máquinas centrífugas (III) del tipo de boquilla, y por otros medios, como se ilustra en la figura 2.

Los precipitados se extraen en base húmeda. Una vez extraídos los precipitados, el efluente líquido que posee un grado de concentración media de sólidos de hasta el 16% (entre materia activa e insolubles aún no precipitados) se envía a una planta de concentración de una etapa, como se muestra en la figura 3. A la entrada de la planta de concentración el efluente se calienta a una temperatura de 80°C.

La concentración se puede efectuar también en dos etapas, en función de la aplicación que se pretende dar al producto final obtenido, tal como se ilustra en la figura 5.

Cuando se concentra en una sola etapa, se utiliza una Planta de Concentración (V) que recibe el efluente (1) aditivado, procedente del decantador de sólidos insolubles (IV) y a una concentración del orden del 4% al 16% en peso/peso, y lo entrega de concentrado (5) con un 45% a un 52% de concentración en peso/peso.

Los sólidos insolubles (4) que eran del orden del 2% en el efluente sin concentrar, si no se eliminan, y, si se mantienen durante el proceso de concentración, pueden alcanzar el orden de un 12% de concentración peso/peso en el efluente concentrado.

Según el tipo de la materia prima utilizada por la Destilería y según el tipo de concentrador, dentro del concepto de reductores de agua o fluidificantes, dispersantes, tensoactivos y aglutinantes puede aparecer una proporción del orden del 3% del complejo polimérico en forma de geles y/o coloides.

Estas concentraciones de contenido alto de insolubles se destinan a aquellos campos de aplicación industrial donde los insolubles (4) no presentan problemas de rechazo, como en la fabricación de tableros de madera aglomerada, dispersantes fluidificantes en conducciones de pasta caliza por tuberías, fertilizantes, etc., pasándolos previamente, por ejemplo, por un decantador (VI), de separación de estos lodos (6) y de los sobrenadantes (7), que se devuelven a la entrada del concentrador (V), según la figura 4.

En el caso de concentrar en dos etapas como

en la figura 5, en la primera etapa, del concentrador (V), se concentra el efluente (1) hasta una concentración que puede oscilar entre el 32% y el 45% en proporción peso/peso, en el último efecto o cuerpo del concentrador (V) de esta primera etapa, y a una temperatura del orden de 60°C se realiza, si así se desea, el cambio del catión dominante (C). Para ello, en el citado cuerpo de concentración se dosifica el compuesto que reaccionando con el efluente intercambia con él su catión, modificando igualmente el pH o acidez del efluente o complejo polimérico. Si el pH alcanza el valor de pH=9, se vuelven a disolver los coloides o geles si los hubiera, y se reduce el riesgo de fermentación.

En este punto, el volumen del efluente se reduce a la cuarta parte aproximadamente, devolviendo en forma de condensados de agua, o en forma de agua, una cantidad de agua del orden de 750 litros de cada 1000 litros de efluente tratado.

El efluente semiconcentrado pasa, en el decantador (II) por un proceso de reposo entre 8 y 24 horas (en función del volumen del tanque de reposo), durante el cual se producen todas las reacciones químicas y las floculaciones, bien naturales o forzadas por procedimientos químicos o biológicos. Posteriormente se realiza el proceso de eliminación de los insolubles y de los precipitados (4) que se han producido durante el proceso de evaporación y de reposo, tal como se describe anteriormente.

Durante el proceso de reposo, si no se ha subido el pH previamente, se pueden añadir ciertos compuestos, generalmente enzimas (D), que reaccionan con el complejo que esté en forma de gel o coloide y le hacen volver al estado de sólido disuelto. También se pueden añadir enzimas para mejorar las propiedades en su uso como fertilizantes.

El efluente o complejo polimérico reposado, se envía a una Planta de clarificación (VII) por centrifugación, donde se separan los sólidos en suspensión que se unen a los precipitados (4). El efluente sale de este proceso de clarificación donde se elimina los insolubles con un contenido de sólidos no disueltos del 0,1% y a una temperatura del orden de 30°C.

Los lodos precipitados (4) extraídos, que suponen una cantidad del orden del 2 al 3% del caudal de efluente inicial se extraen del tanque o de la centrifugadora empujados por una corriente de agua para regular el lodo hasta un 25% de humedad, tal como se ilustraba en la figura 4 y, también, en la 6.

El efluente clarificado es pasado a través de un intercambiador de calor (VIII), por ejemplo, de agua (8) fluído efluente y se eleva su temperatura a 60°C, llevándolo a la segunda etapa de concentración (V.1), donde se evapora hasta obtener una concentración (5) del orden del 52% en peso/peso. También se puede concentrar por otros medios, pero siempre a temperatura inferior a 92°C, salvo que se quiera obtener el producto final en forma de Gel, en cuyo caso la temperatura de concentración debe ser superior a 92°C.

Los complejos poliméricos así obtenidos y libres de insolubles, representan un porcentaje del

orden del 14 % del efluente inicial, son unos excelentes productos reductores de agua, dispersantes, tensoactivos, adhesivos, aglutinantes, fertilizantes y substratos, se destinan a aquellas industrias que precisan de estos productos bien clarificados, como son las industrias de aditivos del hormigón y morteros, a las industrias agroquímicas fabricantes de fungicidas, pesticidas y productos similares, a las fábricas de cerámicas y refractarios, y a las fábricas de tintes y pinturas entre otras aplicaciones, así como en las industrias de fabricación de productos agrícolas, en productos agrícolas para abonos fertilizantes.

Si se desea un producto libre de Geles o Coloides, es necesario ser extremadamente cuidadoso con los controles de temperatura y del descenso de presión (vacío). Para que el proceso se desarrolle correctamente la temperatura no debe sobrepasar los 92°C, siendo la más aconsejable la que oscila entre 22°C y 84°C., debe estar entre los 2,5x10⁴ Pascales y los 9x10⁴ Pascales (Pa).

Las Plantas de Concentración pueden utilizar cualquiera de los diferentes sistemas de Concentración existentes, sean de evaporación o de otro tipo, pero a condición de disponer de sistemas de control de temperatura y/o de vacío, a fin de respetar los parámetros indicados en el párrafo anterior.

Otra forma de separar el exceso del agua de la materia activa es partir de floculantes favorecedores de la separación de fases, donde en una de las fases se encuentra el agua en exceso y en la otra fase el precipitado con el principio activo. Los floculantes pueden ser químicos o biológicos.

El cambio de catión dominante se realiza mediante intercambio iónico durante la concentración, en cualquiera de sus etapas.

La clarificación o separación de los insolubles se hace por decantación o por centrifugación, o también utilizando ambas técnicas en el mismo proceso, y en función del grado de clarificación que se desee obtener.

Si bien hemos descrito anteriormente en la concentración en dos etapas, que la clarificación se realizaba en el paso de la primera etapa a la segunda, en la práctica es factible realizar la clarificación de formas diferentes, tales como:

Clarificar antes de la introducción del efluente en el concentrador, con el efluente a una concentración entre el 4 % y el 16 %, utilizando un tanque decantador o clarificador y aditivando al efluente con compuestos tales como hidróxido sódico, ácido fosfórico, y otros compuestos de similar efecto, para que los sulfatos y otros insolubles precipiten a su paso por este tanque. Al final del proceso de concentración se puede obtener un porcentaje de insolubles menor de 2,5 %.

El tanque decantador puede estar conectado con el proceso y entonces es importante diseñar adecuadamente el volumen y forma del tanque, para que el tiempo de permanencia del efluente sea el preciso para que se produzca la decantación de los insolubles.

El tanque decantador puede estar separado del proceso, y es importante diseñar adecuadamente el volumen y forma del tanque, para que el tiempo de permanencia del efluente sea el preciso para que se produzca la decantación de los

insolubles.

El tanque decantador puede estar separado del proceso y en tal caso se requieren varios tanques, para que unos estén decantando mientras otros con el efluente ya decantado lo envían hacia el concertado.

- Clarificar por medio de máquinas centrífugas del tipo de discos o platos, cuando el efluente está a una concentración entre 32 % y 45 %, es decir entre la primera y la segunda etapa de clarificación. De esta forma se obtiene un 0,1 % de insolubles a la salida de las centrífugas.

- Clarificar después de la concentración del efluente cuando este está a una concentración entre 45 % y 52 %, utilizando tanques decantadores por gravedad. Estos tanques se construyen con el fondo cónico y con tomas de muestras a diferentes alturas, para verificar en todo momento la concentración de insolubles y

- El estado de la decantación. Utilizando esta forma de clarificación se puede llegar a conseguir un porcentaje de insolubles menor de un 1,5 %, en función del tiempo de decantación. Esta forma de clarificación requiere muchos tanques y grandes volúmenes, por lo que no es muy recomendada.

- Efectuar la Clarificación utilizando en el mismo proceso una combinación de dos de las formas antes descritas.

La calidad del efluente condiciona la elección de la forma más adecuada de separación de los precipitados.

Los precipitados se miden por centrifugación en una centrífuga de laboratorio de una probeta de forma adecuada y graduada. En la práctica y para concentraciones superiores al 45 % se disuelve el efluente en agua al 50 % en peso y se centrifuga a 3.000 revoluciones por minuto durante 5 minutos, observándose en el fondo de la probeta el contenido de insolubles, que se multiplica por dos para compensar el efecto de la disolución, previa citada anteriormente. Para concentraciones menores de 45 % se centrifuga sin disolución.

El análisis de insolubles indica también la existencia o no de porciones del complejo polimérico en forma de gel y/o coloide. Para volver estos geles y/o coloides a su estado de complejo polimérico como sólido disuelto, se lleva la acidez a un pH de 9, o se añaden las enzimas apropiadas, en la proporción adecuada, durante un mínimo de 15 minutos a 50°C en el punto de la Planta que así lo permita.

La utilización del efluente concentrado y clarificado o no, obtenido por los procedimientos anteriormente descritos, como decantación, centrifugación, concentración, o cualquier otro procedimiento de separación de fases, es decir en estado líquido, como reductor de agua o fluidificante, dispersante, tensoactivo, adhesivo y aglutinante, fertilizante y substrato para otras aplicaciones, requiere de infraestructura para el manejo y almacenamiento de grandes volúmenes, lo cual es costoso

aunque factible cuando se trata de transporte a distancias medias o cortas. Cuando se trata de transportarlo a grandes distancias o almacenarlo y distribuirlo en pequeñas cantidades es recomendable transformar el líquido en polvo y guardarlo en sacos.

Para ello se somete el efuente concentrado a una operación de secado, obteniéndose los dispersantes, tensioactivos, aglutinantes y adhesivos en forma de polvo, con una humedad residual inferior al 5 % en peso.

El secado se realiza principalmente en Plantas de Secado por atomización o pulverización, y en corrientes de aire caliente a temperaturas entre 300°C y 90°C.

El polvo obtenido es higroscópico, por lo que su manejo requiere de las precauciones necesarias para evitar su contacto con el aire, y debe ser empacado en sacos de cierre adecuado.

El procedimiento objeto de esta invención presenta numerosas ventajas frente a los procedimientos actuales existentes porque:

- Se parte de un subproducto no utilizado hasta la fecha y que soluciona un grave problema medio ambiental.
- Es un procedimiento más sencillo, que requiere la realización de menor número de etapas, lo que reduce su coste y aumenta el rendimiento global del proceso.
- Es un procedimiento modular que permite obtener complejos poliméricos bien en solución acuosa con la concentración deseada y con el grado de insolubles permitido según la aplicación, o en forma de polvo, lo que facilita y economiza su transporte y almacenaje.
- Los reductores de agua o fluidificantes, dispersantes, tensioactivos y aglutinantes y fertilizantes obtenidos (en solución o en polvo) presentan una elevada homogeneidad debido a que el material de partida es siempre el mismo o muy similar, lo cual facilita su utilización en la industria, y la elaboración de las formulaciones en las que se aplica.

Ejemplos de investigaciones realizadas

Seguidamente se describen algunos ejemplos de obtención de dispersantes, tensioactivos, aglutinantes y adhesivos que se han realizado durante el desarrollo y estudio de este procedimiento:

Realización A

Esta realización y estudio se hizo en una Destilería que produce etanol a partir de melazas procedentes de un ingenio azucarero.

La producción de la Destilería era de 30.000 litros de etanol por día, y como efuente producía 15.000 litros por hora, con un contenido de agua del 91,5 % en peso, un 7 % del complejo polimérico y un 1,5 % de insolubles que en su mayoría son sulfatos de calcio, y a una temperatura de salida de la torre de destilación de 80°C.

Los precipitados fueron separados por centrifugación en centrifuga de boquillas.

Se utilizó un concentrador compuesto por cuatro cuerpos de columna descendente y un cuerpo de expansión brusca.

El vapor de entrada al primer cuerpo de columna descendente estaba a 120°C y a la salida del cuarto cuerpo los condensados tenían 75°C de temperatura. El efecto de la expansión brusca era alimentado en circuito separado por el mismo vapor.

Se obtuvo a la salida de la instalación de concentración un complejo polimérico con una concentración de 44 % en peso, unos insolubles del 10 % y agua en la proporción del 44 %, a una temperatura de 82°C y con un caudal de 2.145 litros/hora.

El efuente concentrado presentaba geles y se decantó por gravedad durante cinco días obteniéndose un complejo polimérico con un porcentaje de insolubles menor del 2,5 %. El complejo polimérico fue vendido a la industria.

Realización B

En una Destilería que produce etanol a partir de melazas procedentes de Plantas Azucareras, con una producción de 50.000 litros día de alcohol, y una producción de efuente de 25.000 litros hora se concentró el efuente en una Planta de Concentración compuesta por cuatro cuerpos de columna descendente y dos efectos o cuerpos de expansión brusca.

El efuente entraba al concentrador con una concentración del complejo polimérico del 8 %, unos insolubles del 1 % y un 91 % de agua.

Al vapor de alimentación a la instalación de concentración se le reguló la presión y se le añadió agua caliente a 80°C, bajando de esta manera la temperatura del vapor de alimentación a 92°C.

El resultado fue que los insolubles a la salida del concentrador eran del 6 %, siendo la concentración del complejo polimérico del 50 % y la del agua del 44 %.

Se decantó el complejo polimérico, que no presentaba geles, durante cinco días y se obtuvo una concentración de insolubles menor del 1,5 %.

Este ensayo permitió concluir que la temperatura del vapor de alimentación condicionaba el contenido de geles e insolubles, ya que a partir de cierto valor precipitaba los sulfatos de calcio que aún permanecían disueltos.

Se hicieron diferentes ensayos y se verificó que el punto óptimo de funcionamiento con la menor precipitación de insolubles era con una temperatura del fluido de calentamiento para la vaporización por debajo de 84°C.

Realización C

En la misma Destilería se intercaló una Planta de Clarificación por centrifugación entre la salida del primer efecto de expansión brusca y el segundo efecto o efecto de salida. Se centrifugó el complejo polimérico obteniéndose un porcentaje de insolubles menor del 0,1 % a la salida de la centrífuga.

Se calentó el efuente a 60°C antes de introducirlo al segundo efecto de expansión brusca, se terminó de concentrar y se obtuvo un 0,2 % de insolubles en el efuente concentrado o complejo polimérico, pero al cabo de 24 horas de reposo los insolubles subieron a un 0,6 %.

Este ensayo demostró que antes de centrifugar hay que dar un reposo de 24 horas al complejo polimérico para que se forme la totalidad de los insolubles en su seno.

Realización D

En la misma Destilería se repitió el mismo ensayo, pero dejando reposar el complejo polimérico que salía del primer efecto de expansión brusca a 40 % de concentración durante 24 horas. Se centrifugó después hasta obtener un 0,1 % de insolubles, se calentó a 60°C y se terminó de concentrar en el último efecto.

Se obtuvieron a la salida del último efecto de concentración unos insolubles del 0,15 %, y al cabo de 24 horas el contenido de insolubles era del 0,3 %, manteniéndose en este nivel.

Realización E

En la misma Destilería se observó que al repetir las pruebas de la Realización D y al analizar los insolubles, aparecía junto con ellos en el fondo del tubo de ensayo una capa de complejo polimérico gelificado (en forma de gel) en una proporción del 1 % y otra capa del complejo en forma coloidal en una proporción del 2 %.

Se añadieron al complejo polimérico concentrado a la salida del primer efecto de expansión brusca, en el tanque de reposo antes de centrifugar, unas enzimas apropiadas en proporción de orden de 50 partes por millón. Se centrifugó y se terminó de concentrar. El análisis de los insolubles demostró que los coloides y geles habían desaparecido, y los ensayos de efectividad del complejo polimérico demostraron que no había merinado su efectividad como dispersante, tensoactivo, aglutinante y adhesivo.

Realización F

Se repitió el ensayo de la Realización F con ob-

jeto de cambiar el catión dominante en el complejo polimérico, que era el Calcio con una proporción del 3 %. Para ello se adicionó de forma controlada un compuesto químico a base de Sodio en el primer efecto de expansión brusca. El resultado fue que el pH del complejo subió también de forma controlada, que el catión Sodio paso a ser el dominante en una 2,8 % y que el catión Calcio descendió a un valor inferior al 1 %.

Se observó que los geles y coloides desaparecían al llegar el pH al valor de 9.

Realización G

El complejo polimérico de la Realización D anterior se sometió a secado en una Planta de Secado por atomización (Spray-Dryer), con una producción de 1.000 Kg./hora, obteniéndose un polvo con una humedad residual del 3,5 %.

Este polvo después de un mes de empaclado en saco con triple capa de papel, una de las cuales estaba recubierta de polyvinilo, guardaba su humedad residual y se conservaba con las mismas características que el primer día.

El polvo fue sometido a disolución en agua para obtener la misma concentración que tenía antes de ser secado, y la solución polimérica así obtenida reproducía íntegramente las características de la solución que fue secada.

No altera la esencialidad de esta invención variaciones congruentes en porcentajes y elementos componentes, descritos de manera no limitativa, bastando ésta para proceder a su reproducción por un experto.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la obtención de reductores de agua o fluidificantes, dispersantes, tensoactivos y aglutinantes, fertilizantes, substratos para uso en biotecnología y productos base para la fabricación de diferentes fertilizantes y correctores de suelos, en cualquiera de sus formas físicas como líquido, gel o polvo, a partir de residuos efluentes de destilerías que contengan azúcares de cualquier procedencia, donde el procedimiento de destilación, concentración, clarificación o limpieza y tratamiento comprende:

- Adicionar al líquido efluente sin concentrar y con levaduras aditivos biológicos;
- Mezclar el efluente y los aditivos en un mezclador estático hasta homogeneizar la mezcla;
- Calentar el efluente homogeneizado hasta una temperatura de 80°C; agitar el efluente en un mezclador antes de depositarlo en un decantador para extraer por el fondo del tanque los sólidos insolubles o lodos húmedos; que tratados con floculantes químicos y/o biológicos producen substratos usados en biotecnología para elaborar abonos fertilizantes.
- Concentrar el efluente en un concentrador donde una porción del agua es evaporada a una temperatura controlada con el fin de aumentar la concentración de los reductores del complejo polimérico resultante.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde al líquido efluente sin concentrar y con levaduras se adicionan aditivos floculantes químicos.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, donde el efluente contiene de 4 a 16 % en peso de materia orgánica que es un complejo utilizado como reductor de agua, dispersante, tensoactivo o aglutinante, fertilizante como substrato, entre un 84 y un 95 % en peso de agua y por lo menos 1 % en peso de sólidos precipitados.

4. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, donde la evaporación del agua se realiza con control de la temperatura para que no exceda de 92°C, manteniendo el complejo polimérico en forma líquida.

5. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, donde la evaporación del agua se realiza

con control de la temperatura por encima de 92°C para obtener el complejo polimérico en forma de gel.

6. Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 4, y 5, donde la evaporación del agua se realiza a una presión negativa o vacío de hasta 9×10^4 Pascales (Pa).

7. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, donde la concentración de la solución acuosa del complejo polimérico obtenido contiene: 45-55 % en peso de reductores de agua y fluidificantes, dispersantes, tensoactivos adhesivos y aglutinantes; 35-45 % en peso de agua; 10 % en peso de sólidos precipitados, como máximo.

8. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, que comprende la etapa de separar los precipitados presentes en la solución previamente obtenida por centrifugación, o combinando ésta con la decantación.

9. Un procedimiento según la reivindicación 8, donde la concentración de la solución acuosa del complejo polimérico tiene un contenido de precipitados entre el 0,5 % y el 10 % en peso/peso.

10. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, donde el complejo polimérico se obtiene en forma de polvo con un contenido en humedad inferior al 7 % en peso.

11. Un procedimiento según las reivindicaciones 7, 8 y 9 donde el complejo polimérico tiene un pH superior a 4 e inferior a 11.

12. Un procedimiento según las reivindicaciones 7, 8 y 9, donde el complejo polimérico es activado con enzimas para eliminar coloides y aumentar sus propiedades como fertilizantes.

13. Un procedimiento según las reivindicaciones 7, 8 y 9 donde el complejo polimérico cambia su catión dominante según la aplicación requerida, en particular como fertilizantes, de acuerdo a la carencia del suelo, al combinarse independientemente con cada una de los siguientes elementos o radicales:

a)	Potasio	K+
b)	Sodio	Na+
c)	Amonio	NH4+
d)	Calcio	Ca++
e)	Magnesio	Mg++
f)	Aluminio	Al+++
g)	Fósforo	P+++++
h)	Boro	B+++
i)	Manganeso	Mn+
j)	Molibdeno	Mo++

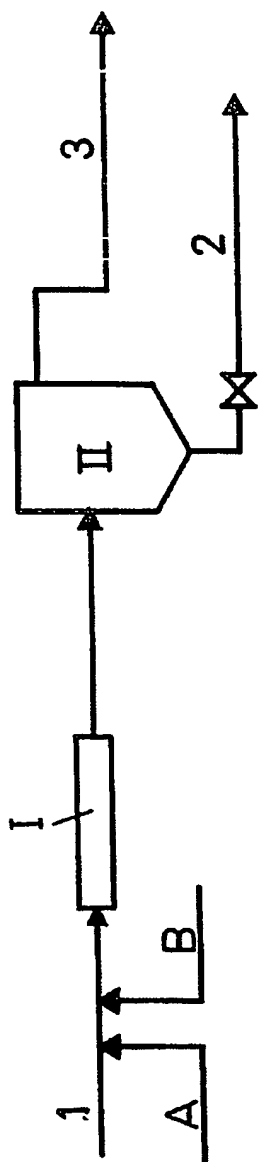


FIGURA 1

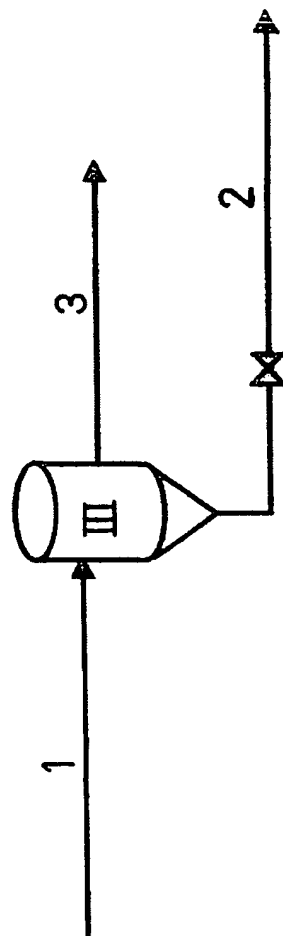


FIGURA 2

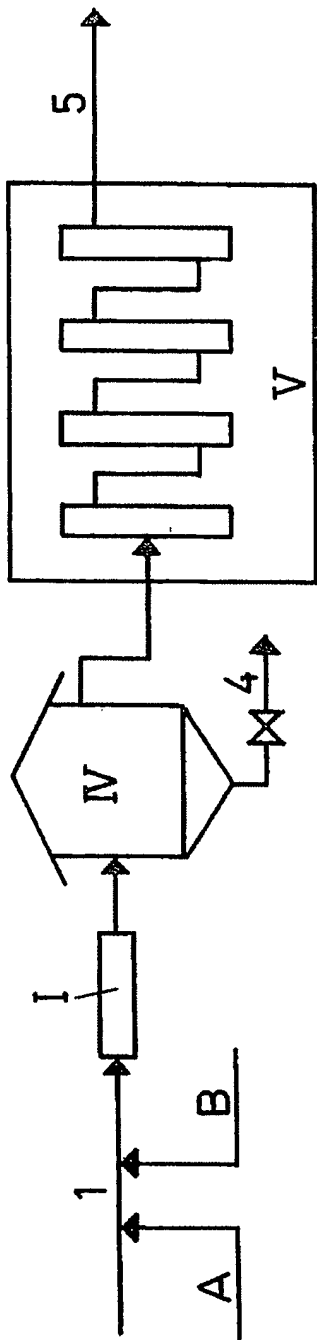


FIGURA 3

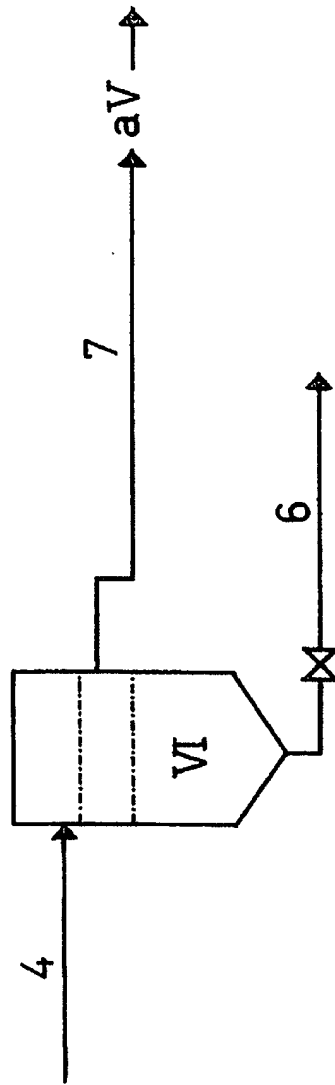


FIGURA 4

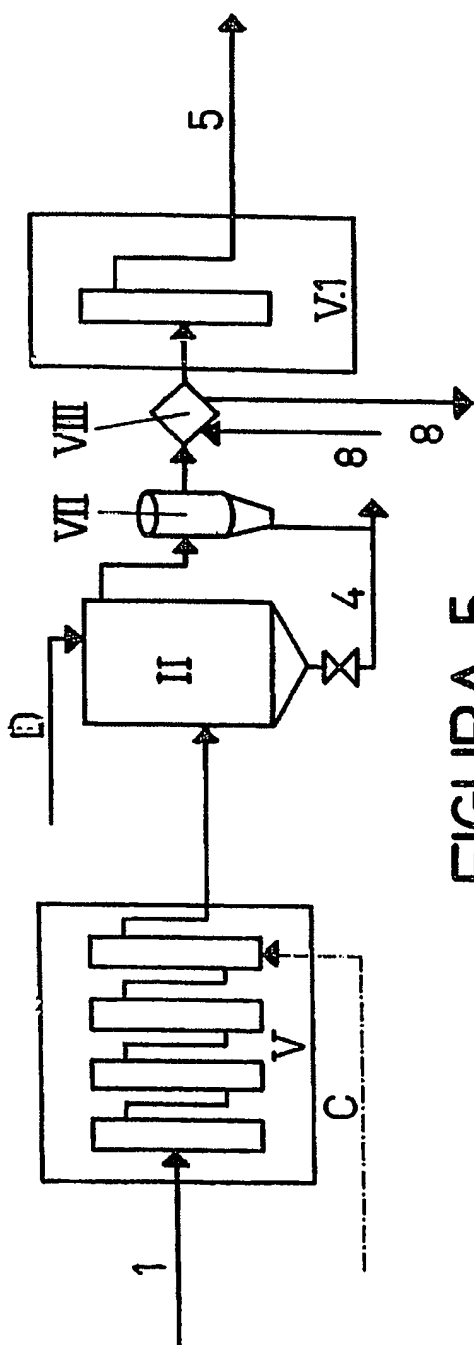


FIGURA 5

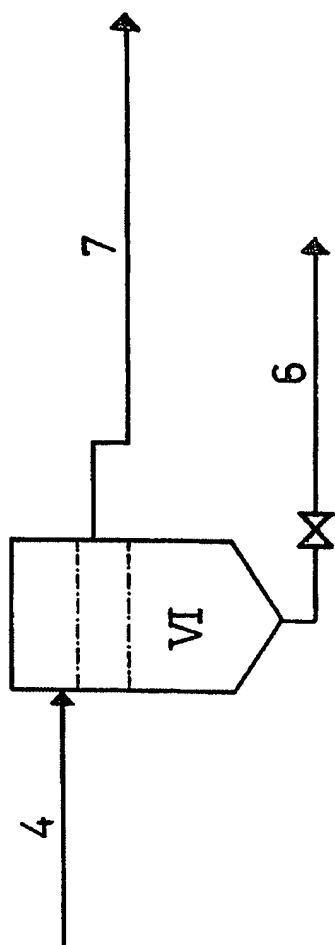


FIGURA 6



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

⑪ ES 2 158 751

⑫ N.º solicitud: 009801357

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 13.07.1999

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C12F 3/10, C05F 5/00, C12P 7/06

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2113820 A (LUIS PEREZ BARRENECHEA) 01.05.1998, todo el documento.	1-12
A	EP 0794246 A (GIST-BROCADES B.V.) 10.09.1997, reivindicaciones 1-8.	1
A	ES 2078879 A (CONSTRUCCIONES VENTO S.C. Ltda) 16.12.1995, todo el documento.	1-12
A	ES 2023221 B3 (VOGELBUSCH GESELLSCHAFT m.b.H.) 01.01.1992, todo el documento.	1-12
A	EP 0048061 A (HOLLANDSE CONSTRUCTIE GROEP B.V.) 24.03.1982	
Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
El presente informe ha sido realizado <input checked="" type="checkbox"/> para todas las reivindicaciones <input type="checkbox"/> para las reivindicaciones n.º:		
Fecha de realización del informe 30.07.2001	Examinador A. Amaro Roldán	Página 1/1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.